

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 05 OCT 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6682PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04126	国際出願日 (日.月.年) 23.06.00	優先日 (日.月.年) 25.06.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ D06M13/11, D06M11/45, A41G3/00, A61L27/00		
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u> </u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 12.01.01	国際予備審査報告を作成した日 21.09.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小石 真弓 (印)	4S 9727
電話番号 03-3581-1101 内線 3472		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-8	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	4, 6, 7	有
	請求の範囲	1-3, 5, 8	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-8	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP, 4-333660, A
文献2: JP, 47-24199, B1

請求の範囲 1-3, 5, 8

文献1には、硫酸アルミニウムと架橋剤（架橋剤としてはエポキシ化合物も例示されている。）でコラーゲン繊維を処理することが記載されている。

文献2にも示されるとおり、繊維の形態安定性を高めるために単官能性のエポキシ化合物を用いることも周知のものである。

また、処理組成物の成分比、処理温度を好適化することは当業者が適宜なし得ることである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FP-6682PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04126	International filing date (<i>day/month/year</i>) 23 June 2000 (23.06.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 25 June 1999 (25.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D06M 13/11, 11/45, A41G 3/00, A61L 27/00		
Applicant KANEKA CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
APR 26 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 12 January 2001 (12.01.01)	Date of completion of this report 21 September 2001 (21.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04126

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/04126**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	4, 6, 7	YES
	Claims	1-3, 5, 8	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 4-333660, A

Document 2: JP, 47-24199, B1

Claims 1-3, 5 and 8

Document 1 discloses treatment of collagen fibres with aluminium sulphate and a crosslinking agent (and epoxy compounds are given as examples of crosslinking agents).

As indicated in Document 2, use of a monofunctional epoxy compound in order to increase the shape retention of fibres is known.

Moreover, the ratio of the components of the treatment composition and treatment temperature are such as could be suitably adjusted by a person skilled in the art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D06M13/11, D06M11/45, A41G3/00, A61L27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D06M11/00-11/84, D06M13/00-13/535, A41G3/00, A61L27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 4-333660, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 20 November, 1992 (20.11.92) (Family: none)	1-3, 5, 6, 8 4, 7
Y A	JP, 47-24199, B1 (Agency of Industrial Science and Technology), 04 July, 1972 (04.07.72) (Family: none)	1-3, 5, 6, 8 4, 7
A	JP, 4-352804, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 07 December, 1992 (07.12.92) (Family: none)	1-8
A	JP, 5-171510, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93) & EP, 548946, A	1-8
A	JP, 4-50370, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 19 February, 1992 (19.02.92) (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
05 September, 2000 (05.09.00)Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/04126

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06M13/11, D06M11/45, A41G3/00, A61L27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06M11/00-11/84, D06M13/00-13/535, A41G3/00, A61L27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 4-333660, A (鐘淵化学工業株式会社), 20. 1 1月. 1992 (20. 11. 92), (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 4, 7
Y A	JP, 47-24199, B1 (工業技術院長), 4. 7月. 19 72 (04. 07. 72), (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 4, 7
A	JP, 4-352804, A (鐘淵化学工業株式会社), 7. 12 月. 1992 (07. 12. 92), (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 09. 00

国際調査報告の発送日

19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渋野 留香

4S 9727

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-171510, A (鐘淵化学工業株式会社), 9. 7 月. 1993 (09. 07. 93) & E P, 548946, A	1-8
A	J P, 4-50370, A (鐘淵化学工業株式会社), 19. 2 月. 1992 (19. 02. 92), (ファミリーなし)	1-8

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 1 月 4 日 (04.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/00920 A1

- (51) 国際特許分類⁷: D06M 13/11, 11/45, A41G 3/00, A61L 27/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04126
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 23 日 (23.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/179328 1999 年 6 月 25 日 (25.06.1999) JP
特願平11/191859 1999 年 7 月 6 日 (06.07.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田正博 (UEDA, Masahiro) [JP/JP]; 〒670-0081 兵庫県姫路市田寺東
- 1-3-28 Hyogo (JP). 牧原義博 (MAKIHARA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63 光雲寮 Hyogo (JP). 植田貴志 (UEDA, Takashi) [JP/JP]; 〒661-0975 兵庫県尼崎市下坂部4-2-27 Hyogo (JP). 松村邦彦 (MATSUMURA, Kunihiko) [JP/JP]; 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三青社1104 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, ID, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REGENERATED COLLAGEN FIBER REDUCED IN ODOR AND IMPROVED IN SUITABILITY FOR SETTING, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD OF SETTING

(54) 発明の名称: 臭気が抑制され、セット性の改良された再生コラーゲン繊維およびその製造方法、ならびにセット方法

(57) Abstract: A regenerated collagen fiber which is light-colored, feels excellent to the touch when it is wet, can be easily made to have a desired shape, and can tenaciously retain the shape. Further, the regenerated collagen fiber can be inhibited from emitting an odor during heating. The fiber is one obtained by treating collagen with a monofunctional epoxy compound and an aluminum salt. Also provided is a process for producing a regenerated collagen fiber characterized by treating collagen with a monofunctional epoxy compound and then treating it with an aluminum salt in such a manner that the collagen comes to contain the aluminum salt in an amount of 2 to 40 wt.% in terms of aluminum oxide (Al₂O₃).

[続葉有]

WO 01/00920 A1



(57) 要約:

本発明は、淡色で湿潤時の触感にすぐれ、しかも容易に所望の形状を付与でき、さらにはその形状を強固にセットし保持できる再生コラーゲン繊維を提供する。さらに、熱処理時に発生する臭気が抑制できる再生コラーゲン繊維を提供する。

本発明は、コラーゲンを単官能エポキシ化合物およびアルミニウム塩で処理してなる再生コラーゲン繊維に関する。

また、本発明は、コラーゲンを単官能エポキシ化合物で処理した後、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に換算して2～40重量%のアルミニウム塩を含有させるように処理することを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造方法に関する。

明 細 書

臭気が抑制され、セット性の改良された再生コラーゲン 繊維およびその製造方法、ならびにセット方法

技術分野

本発明は、セット性の改良された再生コラーゲン繊維に関する。さらに詳しくは、淡色で湿潤時の触感にすぐれ、しかも容易に所望の形状を付与でき、さらにはその形状を強固に保持でき、しかも熱処理時に発生する臭気の抑制された再生コラーゲン繊維およびその製造方法に関する。このような再生コラーゲン繊維は、たとえばカツラやヘアピースあるいはドールヘアなどの頭飾製品へのカールセット付与、または織布や不織布からなる繊維製品の形状付与（セット）などに好適に使用し得る。

背景技術

再生コラーゲン繊維を製造するには、一般に、動物の皮や骨を原料として、これにアルカリまたは酵素処理を施し、コラーゲンのテロペプチド部を分解除去して水に可溶なコラーゲンとし、これを紡糸する方法が採られている。したがって、得られた再生コラーゲン繊維は、やはり水に可溶であり、さらに、該再生コラーゲンが水分を含有する場合には、30～40℃程度の温度で収縮し始めるなど耐水性が極めてわるいものであった。

そこで、再生コラーゲン繊維を淡色で耐水化するために、特開平4-50370号公報、特開平6-173161号公報、特開平4-308221号公報に記載されているアルミニウム

塩、ジルコニウム塩などの金属塩で処理する方法、特開平4-352804号公報に記載されているエポキシ化合物で処理する方法が提案されている。また、再生コラーゲンに形状を付与する方法としては、特開平4-333660号公報、特開平9-250081号公報に記載されている温水中もしくは1価または2価の陽イオンの硫酸塩を含む水溶液で湿潤して加温処理する方法が知られている。しかしながら、アルミニウム塩、ジルコニウム塩などの金属塩での処理により耐水化させた再生コラーゲン繊維に前記方法で形状を付与した場合、形状は付与できるものの形状を保持する力（セット性）が極めて弱くその後の水洗（シャンプー水洗を含む）、乾燥を繰り返すことによりたちまち付与した形状がとれてしまいカツラやヘアピースあるいはドールヘアなどヘア素材へと使用することが困難であった。

また、ホルムアルデヒドを用いても淡色の繊維を得られるが、これも形状付与の観点からは満足できるものではなかった。さらに、特開平4-352804号公報に記載されているエポキシ化合物のうち、特に好ましいとされている多価アルコールのグリシジルエーテルを用いた場合、糸が脆く硬くなり強度の低下が激しく、植毛やミシン掛けなどの頭飾製造工程上での問題が発生する傾向にあった。さらに、これは形状付与の点からも満足できるものではなかった。

そこで本発明は、淡色で湿潤時の触感にすぐれ、しかも容易に所望の形状を付与でき、さらにはその形状を強固にセットし保持できる再生コラーゲン繊維を提供することを目的とする。

発明の開示

前記のような現状に鑑み、コラーゲンを単官能エポキシ化合物およびアルミニウム塩で処理するという2つの処理法を組み合わせることで、コラーゲン本来の淡色色調を保持し、水に濡れたときのコシが改善され、湿潤時の触感が良好な再生コラーゲン繊維を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、コラーゲンを単官能エポキシ化合物およびアルミニウム塩で処理してなる再生コラーゲン繊維に関する。

また、本発明は、コラーゲンを単官能エポキシ化合物で処理した後、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に換算して2～40重量%のアルミニウム塩を含有させるように処理することを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造方法に関する。

さらに、本発明は、前記再生コラーゲン繊維を、20～100℃の温水処理および60℃～220℃の乾熱処理にて熱セットすることを特徴とする再生コラーゲン繊維のセット方法に関する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例6で得られた再生コラーゲン繊維から発生するガスを、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定して得られたチャートである。

図2は、実施例7で得られた再生コラーゲン繊維から発生するガスを、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定して得られたチャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の再生コラーゲン繊維は、コラーゲンを単官能エポキシ化合物および金属アルミニウム塩で処理してなる再生コラーゲン繊維である。好ましくは、メチオニン残基を酸化した後に単官能エポキシ化合物および金属アルミニウム塩で処理してなる再生コラーゲン繊維である。また、この再生コラーゲン繊維中のメチオニン残基の一部もしくは全てがスルホキシド化メチオニン残基もしくはスルホン化スルホン化メチオニン残基として存在しているてもよい。

本発明に用いるコラーゲンの原料は、床皮の部分を用いるのが好ましい。床皮は、たとえば牛などの動物を屠殺して得られるフレッシュな床皮や塩漬けした生皮より得られる。これら床皮などは、大部分が不溶性コラーゲン繊維からなるが、通常網状に付着している肉質部分を除去したり、腐敗・変質防止のために用いた塩分を除去したのちに用いられる。

この不溶性コラーゲン繊維には、グリセライド、リン脂質、遊離脂肪酸などの脂質、糖タンパク質、アルブミンなどのコラーゲン以外のタンパク質など、不純物が存在している。これらの不純物は、繊維化するにあたって紡糸安定性、光沢や強伸度などの品質、臭気などに多大な影響を及ぼす。したがって、たとえば石灰漬けにして不溶性コラーゲン繊維中の脂肪分を加水分解し、コラーゲン繊維を解きほぐした後、酸・アルカリ処理、酵素処理、溶剤処理などのような従来より一般に行われている皮革処理を施し、予めこれらの不純物を除去しておくことが好ましい。

前記のような処理の施された不溶性コラーゲンは、架橋しているペプチド部を切断するために、可溶化処理が施される。かかる可溶化処理の方法としては、一般に採用されている公知のアルカリ可溶化法や酵素可溶化法などを適用することができる。

前記アルカリ可溶化法を適用する場合には、たとえば塩酸などの酸で中和することが好ましい。なお、従来より知られているアルカリ可溶化法の改善された方法として、特公昭46-15033号公報に記載された方法を用いても良い。

前記酵素可溶化法は、分子量が均一な再生コラーゲンを得ることができるという利点を有するものであり、本発明において好適に採用しうる方法である。かかる酵素可溶化法としては、たとえば特公昭43-25829号公報や特公昭43-27513号公報などに記載された方法を採用することができる。さらに、前記アルカリ可溶化法および酵素可溶化法を併用しても良い。

このように可溶化処理を施したコラーゲンにpHの調整、塩析、水洗や溶剤処理などの操作をさらに施した場合には、品質などの優れた再生コラーゲンを得ることが可能なため、これらの処理を施すことが好ましい。

得られた可溶化コラーゲンは、たとえば1～15重量%、なかんずく2～10重量%程度の所定濃度の原液になるように塩酸、酢酸、乳酸などの酸でpH2～4.5に調整した酸性溶液を用いて溶解される。なお、得られたコラーゲン水溶液には必要に応じて減圧攪拌下で脱泡を施したり、水不溶分である細かいゴミを除去するために濾過を行ってもよい。得られる可溶化コラーゲン水溶液には、

さらに必要に応じてたとえば機械的強度の向上、耐水・耐熱性の向上、光沢性の改良、紡糸性の改良、着色の防止、防腐などを目的として安定剤、水溶性高分子化合物などの添加剤が適量配合されてもよい。

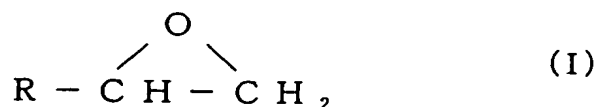
可溶化コラーゲン水溶液を、たとえば紡糸ノズルやスリットを通して吐出し、無機塩水溶液に浸漬することにより再生コラーゲン繊維が形成される。無機塩水溶液としては、たとえば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの水溶性無機塩の水溶液が用いられ、通常これらの無機塩の濃度は10～40重量％に調整される。無機塩水溶液のpHは、たとえばホウ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの金属塩や塩酸、ホウ酸、酢酸、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、通常pH2～13、好ましくはpH4～12となるように調整することが好ましい。pHが2未満である場合および13をこえる場合、コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなり、目的とする繊維が得られにくくなる傾向がある。また、無機塩水溶液の温度は特に限定されないが、通常35℃以下であることが望ましい。温度が35℃より高い場合、可溶性コラーゲンが変性したり、紡糸した繊維の強度が低下し、安定した糸の製造が困難となる。なお、温度の下限は特に限定されないが、通常無機塩の溶解度に応じて適宜調整することができる。

前記のようにして得られた可溶化コラーゲン水溶液には、さらに必要に応じてたとえば機械的強度の向上、耐水・耐熱性の向上、光沢性の改良、紡糸性の改良、着色の防止、防腐などを目的として、安定剤、水溶性高分子化合物などの添加剤が適量配合されてもよい。

本発明においては、前記再生コラーゲン繊維を、単官能エポキシ化合物あるいはその溶液に浸漬することで処理する。

ここで用いられる単官能エポキシ化合物の具体例としては、たとえば、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化イソブチレン、酸化オクテン、酸化スチレン、酸化メチルスチレン、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、グリシドールなどのオレフィン酸化物類、グリシジルメチルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジブromoフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、ポリエチレンオキシドグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類、蟻酸グリシジル、酢酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、安息香酸グリシジルなどのグリシジルエステル類、グリシジルアミド類などが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。

単官能エポキシ化合物のなかでも、再生コラーゲン繊維の吸水率が低下するため、下記一般式(I)で表される単官能エポキシ化合物を用いて処理することが好ましい。



(式中 R は、 R_1- 、 $\text{R}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ または $\text{R}_2-\text{COO}-\text{CH}_2$

ーで表される置換基を示し、前記置換基中の R_1 は炭素数2以上の炭化水素基または CH_2Cl 、 R_2 は炭素数4以上の炭化水素基を示す。)

前記一般式(I)で表される化合物の具体例としては、酸化ブチレン、酸化オクテン、酸化スチレン、酸化メチルスチレン、エピクロロヒドリン、ブチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルなどが挙げられる。

さらに、前記一般式中の R_1 が炭素数2～6の炭化水素基または CH_2Cl である酸化ブチレン、酸化オクテン、酸化スチレン、エピクロロヒドリンなどや、 R_2 が炭素数4～6の炭化水素基であるブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルなどの単官能エポキシ化合物は、反応性が高く、より短時間での処理が可能になることや、水中での処理が比較的容易になることなどから、特に好ましく用いられる。

使用する単官能エポキシ化合物の量は、アミノ酸分析法により測定した再生コラーゲン繊維中の単官能エポキシ化合物と反応可能なアミノ基の量に対し、0.1～500当量、好ましくは0.5～100当量、さらに好ましくは1～50当量である。単官能エポキシ化合物の量が0.1当量未満の場合、再生コラーゲン繊維の水に対する不溶化効果が充分でなく、逆に単官能エポキシ化合物の量が500当量

をこえる場合、不溶化効果は満足しうるものの、工業的な取扱い性や環境面で好ましくない傾向にある。

単官能エポキシ化合物はそのままあるいは各種溶剤に溶解して用いる。溶剤としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン系有機溶媒；ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）などの中性有機溶媒などが挙げられ、これらの混合溶媒を用いてもよい。溶剤として水を用いる場合、必要に応じて硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの無機塩の水溶液を用いてもよい。通常これらの無機塩の濃度は10～40重量％に調整される。また、水溶液のpHを、たとえば、ホウ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの金属塩や塩酸、ホウ酸、酢酸、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、調整してもよい。この場合、好ましいpHは6以上、さらに好ましくはpH8以上である。pHが6未満の場合は単官能エポキシ化合物のエポキシ基とコラーゲンのアミノ基との反応が遅くなり、水に対する不溶化が不十分となる。また、かかるpHは時間とともに低下していく傾向にあるため、必要により緩衝剤を使用してもよい。

前記単官能エポキシ化合物による再生コラーゲン繊維の処理温度は、50℃以下であることが好ましい。処理温度が50℃をこえる場合、再生コラーゲン繊維が変性したり、得られる繊維の強度が低下し、安定的な糸の製造が困難になる。

また、触媒や反応助剤など、各種添加剤を共存させて

も良い。たとえば、触媒としてはアミン類やイミダゾール類などが挙げられる。具体的には、アミン類としてはトリエチルジアミン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの第3級アミン類；ピペラジン、モルフォリンなどの第2級アミン類；テトラメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウム塩などの第4級アンモニウム塩などが挙げられる。イミダゾール類としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-イソプロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。さらに、反応助剤としては、サリチル酸またはサリチル酸金属塩；チオシアン酸、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩類；テトラメチルチウラムジサルファイド；チオユリアなどが挙げられる。

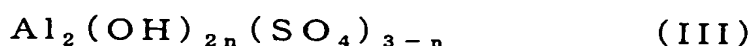
さらに、本発明においては、必要により、再生コラーゲン繊維に水洗を施す。水洗には、紡糸時に含有された無機塩を除去できる利点がある。

ついで、本発明においては、前記再生コラーゲン繊維をアルミニウム塩水溶液に浸漬して処理をおこなう。この処理により、湿潤時の再生コラーゲン繊維にコシが加わり、湿触感が改良され、カールセットなどの形状付与が良好になる。なお、従来より知られているアルミニウ

ム塩処理の改善された方法として、特開平6-173161号公報に記載されている方法を採用してもよい。

処理終了後の繊維に含有されるアルミニウム塩が酸化アルミニウム (Al_2O_3) に換算して、2~40重量%、より好ましくは2~20重量%、さらに好ましくは5~20重量%となるように処理を行なう。2重量%未満では、湿触感が不良となり、カールセットなどの形状付与が弱くなる。また40重量%をこえる場合には処理後の繊維が硬くなって風合いを損ねてしまう。

ここで用いるアルミニウム塩には特に制限はないが、たとえば、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウムまたは塩基性硫酸アルミニウムなどがあげられる。ここで、塩基性塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウムは、次の式(II)、式(III)で表わされる。



(式中、 n は0.5~2.5である)

これらのアルミニウム塩は単独でまたは2種以上混合して用いることができる。このアルミニウム塩水溶液のアルミニウム塩濃度としては、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に換算して0.3~5重量%であることが好ましい。0.3重量%未満では再生コラーゲン繊維中のアルミニウム含量が少なく、湿触感が不良となり、カールセットなどの形状付与が弱くなる。また5重量%をこえる場合には処理後の繊維が硬くなって風合いを損ねてしまう。

アルミニウム塩水溶液のpHは、たとえば塩酸、硫酸、酢酸、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどを用いて

通常 2.5～6.5、好ましくは 2.5～5.5 に調整する。この pH は、2.5 未満ではコラーゲンの構造を壊して変性させる傾向があり、また 6.5 をこえる場合にはアルミニウム塩の沈殿を生じるようになり、繊維に浸透しにくくなる。この pH は、たとえば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどを添加することにより調整でき、最初は 2.2～5.0 に調整してアルミニウム塩水溶液を再生コラーゲン繊維内に浸透させ、その後に、3.5～6.5 に調整して処理を完結させることが好ましい。塩基性の高いアルミニウム塩を用いる場合には、2.5～6.5 の最初の pH 調整だけでもかまわない。また、このアルミニウム塩水溶液の液温は特に限定されないが、50℃ 以下が好ましい。この液温が 50℃ をこえる場合には、再生コラーゲン繊維が変性する傾向がある。

アルミニウム塩水溶液に再生コラーゲン繊維を浸透する時間は、10 分間以上、好ましくは 1～25 時間である。浸漬時間が、10 分間未満ではアルミニウム塩の反応が進みにくく、再生コラーゲン繊維の湿触感改善が不十分となる。また、浸漬時間の上限には特に制限はないが、25 時間以内でアルミニウム塩の反応は十分に進行し、湿触感も良好となる。

なお、アルミニウム塩が再生コラーゲン繊維中に急激に吸収されて濃度むらを生じないようにするため、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウムなどの無機塩を適宜前記アルミニウム塩の水溶液に 1～20 重量% の濃度となるように添加しても良い。さらに、アルミニウム塩の水中の安定性を良好にするため、蟻酸ナトリウムやクエン酸ナトリウムなどの有機塩を適宜前記アル

ミニウム塩の水溶液に0.1～5重量%、好ましくは0.5～2重量%の濃度となるように添加しても良い。

このようにアルミニウム塩で処理された再生コラーゲン繊維は、ついで水洗、オイリング、乾燥を行なう。水洗は、たとえば、10分間～4時間流水水洗することにより行なうことができる。オイリングに用いる油剤としては、たとえば、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーンなどのエマルジョンおよびプルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤などを用いることができる。乾燥温度は、好ましくは100℃以下、さらに好ましくは75℃以下、乾燥時の荷重は、1 dtexに対して0.01～0.25 g 重、好ましくは0.02～0.15 g 重の重力下で行なうことが好ましい。

ここで、水洗を施すのは、塩による油剤の析出を防止したり、乾燥機内で乾燥時に再生コラーゲン繊維から塩が析出し、かかる塩によって再生コラーゲン繊維に切れが発生したり、生成した塩が乾燥機内で飛散し、乾燥機内の熱交換器に付着して伝熱係数が低下するのを防ぐためである。また、オイリングを施した場合には、乾燥時における繊維の膠着防止や表面性の改善に効果がある。

ところで、単官能エポキシ化合物で処理を行った繊維は、乾燥工程などで熱を加えると臭気が発生し、特にヘア素材としてドライヤーやヘアアイロンなどでより高温に曝された時にこの臭気が激しくなるという問題が発生する。この臭気の発生原因は、単官能エポキシ化合物がメチオニン残基中の硫黄原子と反応し、これにより不安定になったメチオニン残基が乾燥工程やその他の加熱処理時に熱分解して発生する含硫黄化合物にある。この臭

気の発生は、再生コラーゲン繊維として、コラーゲン中のメチオニン残基を酸化し、たとえばスルホキシド化メチオニン残基もしくはスルホン化メチオニン残基へと変化した再生コラーゲン繊維を単官能エポキシ化合物との反応に用いることにより抑制できる。

特に、本発明のように、単官能エポキシ化合物とアルミニウム塩などの金属塩を併用した場合、これら金属塩が熱分解の触媒となり臭気の発生が激しくなることもある。このような場合に、メチオニン残基を酸化し、たとえばスルホキシド化メチオニン残基もしくはスルホン化メチオニン残基へと変化した再生コラーゲン繊維を単官能エポキシ化合物との反応に用いることは特に効果的である。

コラーゲン中のメチオニン残基を酸化する方法としては、コラーゲンを酸化剤で処理する方法がある。酸化剤による処理は、単官能エポキシ化合物で処理する以前であれば、いずれの段階で行なってもよい。床皮や紡糸後の再生コラーゲン繊維のような固形物を処理する場合には、これらを酸化剤あるいはその溶液に浸漬することで処理することができる。また、可溶化コラーゲン水溶液を処理する場合は、このコラーゲン水溶液に酸化剤あるいはその溶液を添加し、十分に混合することで処理することができる。

酸化剤としては、過酢酸、過安息香酸、過酸化ベンゾイル、過フタル酸、m-クロル過安息香酸、t-ブチルヒドロペルオキシド、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸ナトリウム、過酸化水素などの過酸化物、二酸化窒素、硝酸、四酸化二窒素、ピリジン-N-オキシドなどの窒素酸化物、過マ

ンガン酸カリウム、無水クロム酸、重クロム酸ナトリウム、二酸化マンガンなどの金属酸化物、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン、N-ブロモスクシイミド、N-クロロスクシイミド、次亜塩素酸ナトリウムなどのハロゲン化剤などが挙げられる。中でも、過酸化水素は、再生コラーゲン繊維中に副生成物が残存せず、取り扱いも容易であるために好適に用いられる。

酸化剤はそのままあるいは各種溶剤に溶解して用いる。溶剤としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン系有機溶媒；DMF、DMSOなどの中性有機溶媒などが挙げられるが、これらの混合溶媒を用いてもよい。溶剤として水を用いる場合、必要に応じて硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの無機塩の水溶液を用いてもよく、通常これらの無機塩の濃度は10～40重量％に調整される。

酸化剤の使用量としては、使用した酸化剤がすべて反応に寄与することが工業的には最も望ましい。この場合の酸化剤の使用量は、再生コラーゲン繊維中のメチオニン残基（アミノ酸分析の結果、たとえば牛の皮由来の再生コラーゲン繊維中のメチオニン残基は、コラーゲン構成アミノ酸1000残基あたり6残基である）に対して1.0当量となる。しかしながら、実際には反応に寄与しない酸化剤も存在するため、1.0当量以上を用いる必要が生じる。

床皮や紡糸後の再生コラーゲン繊維のような固形物を

酸化剤溶液中に浸漬して処理する場合、床皮や再生コラーゲン繊維が完全に浸漬する量の酸化剤溶液が必要となる。この時に使用する酸化剤の量は、メチオニン残基に対して1.0当量以上、好ましくは5.0当量以上、さらに好ましくは、10.0当量以上である。酸化剤溶液中の酸化剤の濃度は、0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上、最も好ましくは0.8重量%以上である。酸化剤の濃度が0.01重量%未満の場合、反応点が少なくなるためコラーゲンのメチオニン残基との反応が進行し難く、また、酸化剤の量が1.0当量未満の場合、再生コラーゲン繊維の臭気に対する抑止効果が充分ではない。処理温度は、通常35℃以下であることが望ましい。また、処理時間は、通常5分以上であり、再生コラーゲン繊維を処理する場合は、10分間程度で臭気抑制の効果が発現される。一方、酸化剤が内部まで浸入しにくい床皮の場合は、1晩程度酸化剤溶液に浸漬した状態で保持して充分に反応を進行させる。

可溶化コラーゲン水溶液を処理する場合、添加する酸化剤の量は、1.0当量以上、好ましくは、5.0当量以上、さらに好ましくは、10.0当量以上である。コラーゲン水溶液中の酸化剤の濃度は、0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、さらに好ましくは0.1重量%以上、最も好ましくは0.2重量%以上である。酸化剤の濃度が0.01重量%未満の場合、反応点が少なくなるためコラーゲンのメチオニン残基との反応が進行し難く、また、1.0当量未満の場合、再生コラーゲン繊維の臭気に対する抑止効果が充分ではない。前記処理も、35℃以下で行なうことが望ましく、酸化剤の添加後、可溶化コラーゲン水

溶液をニーダーなどを用いて30分間以上充分に混合して酸化剤とコラーゲンを接触させる。

本発明の再生コラーゲン繊維は、たとえば、20～100℃の温水処理および60～220℃の乾熱処理にて熱セットすることにより、目的とするカールの付与や、その他の形状を強固にセットし保持することができる。この形状付与の機構の詳細は不明であるが、温水処理により、再生コラーゲン繊維内部の水素結合が切断され、その後の乾熱処理により所望の形状に合わせた水素結合の再結合を行ない、これにより強固な形状を付与できると考えている。また、強固な形状付与には処理温度条件が極めて重要である。

温水処理とは、水分の存在下で行なう熱処理をいい、所定の温度に調節された水中に浸漬したり、一度水に浸漬して充分に水を含ませた繊維をビニール袋などに入れて密封した後、に所定温度に調節した空気恒温槽に入れるなどしてもよい。

具体的には、あらかじめ再生コラーゲン繊維を所望の形状（スパイラル形状など）に固定し、水分の存在下で該再生コラーゲン繊維の温度を20～100℃となるように調節して保持できるような処理が好ましい。繊維の温度は、繊維束の内部に熱電対を差し込み測定する。

なお、再生コラーゲン繊維を水分の存在下で処理する時の再生コラーゲン繊維の表面に存在させる水分量を決定することはきわめて困難であるが、該再生コラーゲン繊維が均一に処理されるようにするために、ほぼ均一にその表面に水分が存在するように調整することが好ましい。

また、この水分の存在下での処理は、再生コラーゲン繊維の温度があまりにも低い場合には、再生コラーゲン繊維に所望の形状を付与させるのが困難となり、また、あまりにも高い場合には、該再生コラーゲン繊維が変質するおそれがある。通常20℃～100℃、好ましくは50～100℃、さらに好ましくは70～100℃、最も好ましくは80～90℃の範囲で処理するのが良い。

温水処理の処理時間は、再生コラーゲン繊維を処理する雰囲気や処理温度などによって適宜調整することが必要である。通常5分間以上、好ましくは15分間以上で処理するのが良い。

つぎに乾熱処理とは、熱風対流式乾燥機の中に繊維束を入れたり、ドライヤーなどの熱風を当てることで加熱処理することを意味し、公知のあらゆる方法を制限なく用いることができる。具体的には、温水処理の後、形状を固定したまま60～220℃の雰囲気温度条件下で乾燥を行なうのが好ましい。

この乾燥温度が60℃未満では、再生コラーゲン繊維に所望の形状を付与させるのが困難となり、逆に220℃をこえると、再生コラーゲン繊維が変質、着色するおそれがある。通常60～220℃、好ましくは90～160℃さらに好ましくは100～130℃、最も好ましくは、110～120℃で処理するのが良い。

前記乾熱処理の処理時間は、乾燥温度、乾燥する繊維量などにより、適宜調整することが必要である。通常は5～120分間、好ましくは10～60分間、さらに好ましくは15～30分間で処理するのが良い。

かくして処理を施すことにより、再生コラーゲン繊維

をセットし強固に形状が保持できる。

なお、前記再生コラーゲン繊維をあらかじめ所望の形状に固定する方法としては、たとえば再生コラーゲン繊維をパイプや棒状物などに巻きつける方法、2点またはそれ以上の支点間に再生コラーゲン繊維を緊張して張る方法、板状物の間に再生コラーゲン繊維をはさむ方法などがあげられるが、目的とする形状が固定され、水分が再生コラーゲン繊維に十分に付与され、60℃以上の温度で乾燥できるのであれば、他の方法によってもよい。

本発明の再生コラーゲン繊維の用途としては、淡色で耐水性に優れているので、頭髮用や毛布用繊維、手術糸、ガットなどをはじめ、不織布、紙などに用いられる繊維として好適に使用できる。

さらに、本発明の再生コラーゲン繊維は、淡色で湿潤時の触感が良好であるのみならず、容易に所望の形状を付与でき、さらにはその形状を強固にセットし保持できることから、たとえば、カツラやヘアピースあるいはドールヘアなどの頭飾製品へのカールセット付与、または織布や不織布からなる繊維製品の形状付与（セット）などに好適に使用しえる。

つぎに本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した皮片1200g（コラーゲン分180g）を乳酸水溶液で溶解し、pH3.5、コラーゲン濃度6重量％に調整した原液を作製した。原液を減圧下で攪拌脱泡機（（株）ダルトン製、8DMV型）

により攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移送し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行なった。かかる原液をピストンで押し出した後、ギアポンプ定量送液し、孔径 $10\mu\text{m}$ の焼結フィルターで濾過後、孔径 0.30mm 、孔長 0.5mm 、孔数300の紡糸ノズルを通し、硫酸ナトリウム20重量%を含有してなる 25°C の凝固浴（ホウ酸および水酸化ナトリウムで $\text{pH}11$ に調整）へ紡出速度 $5\text{m}/\text{分}$ で吐出した。

つぎに、得られた再生コラーゲン繊維を、エピクロロヒドリン1.7重量%、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール0.9重量%、サリチル酸0.09重量%、および硫酸ナトリウム13重量%を含有した水溶液16.6kgに 25°C で24時間浸漬した。添加したエピクロロヒドリンは、コラーゲン中のアミノ基の量に対し42.6当量であった。

1時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム（日本精化（株）製、ベルコタンAC-P）10重量%および塩化ナトリウム5重量%を含有した水溶液16.6kgに 25°C で12時間浸漬した。その後、得られた繊維を2時間流水水洗した。

ついで、作製した繊維の一部をアミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびプルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽に浸漬して油剤を付着させた。 50°C に設定した熱風対流式乾燥機（タバイエスベック（株）製、PV-221を使用）内部で繊維束の一方の端を固定し、他方の端に繊維1本に対して3.6gの重りを吊り下げ2時間緊張下で乾燥させ、その後測定を実施した。

実施例 2

単官能エポキシ化合物をフェニルグリシジルエーテルに変更したほかは、実施例 1 と同様にして実験を行なった。

実施例 3

塩基性塩化アルミニウムを 5 重量 % に変更したほかは、実施例 1 と同様にして実験を行なった。

実施例 4

塩基性塩化アルミニウムを 5 重量 % に変更したほかは、実施例 2 と同様にして実験を行なった。

実施例 5

アルミニウム塩による処理を、塩基性塩化アルミニウム 5 重量 % および塩化ナトリウム 6 重量 % さらに蟻酸ナトリウム 1 % を含有した水溶液 16.6 kg に 4℃ で 12 時間浸漬することにより行なったほかは、実施例 1 と同様にして実験を行なった。

実施例 6

実施例 1 と同様の方法で得られた再生コラーゲン繊維を、エピクロロヒドリン 1.7 重量 %、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール 0.09 重量 %、サリチル酸 0.009 重量 %、および硫酸ナトリウム 13 重量 % を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃ で 24 時間浸漬した。添加したエピクロロヒドリンは、コラーゲン中のアミノ基の量に対し 42.1 当量であった。

1 時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム 6 重量 % および塩化ナトリウム 5 重量 % を含有した水溶液 16.5 kg に 30℃ で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。

ついで、作製した繊維の一部をアミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびプルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽に浸漬して油剤を付着させた。50℃に設定した熱風対流式乾燥機内部で繊維束の一方の端を固定し、他方の端に繊維1本に対して3.6gの重りを吊り下げ2時間緊張下で乾燥させ、その後測定を実施した。

実施例 7

脱泡処理する前の原液に、10重量%に希釈した過酸化水素水溶液110g（過酸化水素がメチオニン残基に対して30当量となる）を投入して、ニーダー（（株）入江商会製、PNV-5型。）で30分間攪拌した後、1晩静置したほかは、実施例6と同様にして実験を行なった。

実施例 8

アルミニウム塩による処理を、塩基性塩化アルミニウム5重量%および塩化ナトリウム6重量%さらに蟻酸ナトリウム1%を含有した水溶液16.5kgに4℃で15時間浸漬することにより行なったほかは、実施例7と同様にして実験を行なった。

実施例 9

単官能エポキシ化合物をフェニルグリシジルエーテルに変更したほかは、実施例7と同様にして実験を行なった。

実施例 10

塩基性塩化アルミニウム水溶液（実施例8と同処方の物）への浸漬時間を10分間に変更したほかは、実施例8と同様にして実験を行なった。

実施例 11

アルミニウム塩による処理を、硫酸アルミニウム（ナカライテスク（株）製、硫酸アルミニウム13～14水（結晶））5重量％、クエン酸三ナトリウム二水和物（ナカライテスク（株）製）1重量％、および水酸化ナトリウム（ナカライテスク（株）製）1.3重量％を含有した水溶液16.5kgに30℃で15時間浸漬して行なったほかは、実施例7と同様にして実験を行なった。

実施例12

硫酸アルミニウム水溶液（実施例11と同処方の物）への浸漬時間を10分間に変更したほかは、実施例11と同様にして実験を行なった。

実施例13

酸化処理を、過酸化水素2.0重量％を含有する水溶液1836g（過酸化水素がメチオニン残基に対して100当量となる）に浸漬し1晩静置して行なったほかは、実施例7と同様にして実験を行なった。

実施例14

紡糸後に、過酸化水素1.0重量％、硫酸ナトリウム13重量％を含有した水溶液16.5kgに得られた再生コラーゲン繊維を25℃で1時間浸漬したほかは、実施例6と同様にして実験を行なった。

比較例1

エピクロルヒドリンによる処理に変えて、硫酸ナトリウム15重量％およびホルムアルデヒド0.5重量％を含む25℃の水溶液（ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを9に調整）へ再生コラーゲン繊維を15分間浸漬して不溶化する処理を行なったほかは、実施例8と同様にして実験を行なった。

比較例 2

アルミニウム塩による処理を行なわなかったほかは、実施例 7 と同様にして実験を行なった。

前記により得られた再生コラーゲン繊維の繊維度、含有アルミニウム量、ヘアアイロン耐熱性の測定、再生コラーゲン繊維へのカール形状付与とカール特性値測定、および臭気発生の有無確認および気相中に含まれるガス成分分析は以下の方法により調べた。

(繊維度)

オートバイプロ式繊維測定器 Denier Computer DC-77A (サーチ(株)製) を用いて温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 2\%$ の雰囲気中で繊維度を測定した。

(アルミニウム含有量)

再生コラーゲン繊維をデシケーターで乾燥させた後、この繊維 0.1 g を硝酸 5 ml と塩酸 15 ml を混ぜた液に入れて加熱・溶解させた。冷却後、この溶液を水で 50 倍に希釈し、希釈した水溶液中のアルミニウム含有量を日立製作所(株)製原子吸光測定装置 (Z-5300 型) を用いて測定した。なお、この方法で測定されるアルミニウム含有量は、アルミニウム金属単独の含有量であり、酸化アルミニウム (Al_2O_3) の含有量は、この値を 1.89 倍して算出した。

(ヘアアイロン耐熱性)

温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 2\%$ の雰囲気中で以下の操作を行なった。

繊維をよく開繊した後、22,000 dtex、長さ 250 mm の束にする。これに各種温度に調整したヘアアイロン (Perming Iron、八光工業(株)製) を軽くあて、上面、下面

1 回ずつ素早く（2 秒間／スライド 1 回）スライドさせて繊維表面の水分を蒸発させた後、アイロンで繊維束を挟み、束の根元から先へと 5 秒間かけてスライドさせた。この操作の後に繊維束の収縮率、および繊維先端の縮れ状態を調べた。収縮率は、アイロン処理前の繊維束の長さを L 、アイロン処理後の繊維束の長さを L_0 （アイロン処理時に繊維束にうねりが生じた場合はこれを伸ばした時の長さを測定する）とし、次の式(1)から求めた。

$$\text{収縮率} = [(L - L_0) / L] \times 100 \quad (1)$$

ヘアアイロン耐熱性は、ヘアアイロン処理時の収縮率が 5 % 以下であり、さらに繊維の縮れが発生しないアイロンの最高温度をヘアアイロン耐熱温度として記載した。また、ヘアアイロン温度は、10℃ 刻みとして設定し、各温度の測定毎に繊維束はヘアアイロンをあてていない新しい繊維束へと変更して測定を行った。

（カール形状付与とカール特性値測定法）

カール形状付与とカール特性値測定を以下のように行った。

- (1) よく開繊して 14 万 5000dtex に調整した繊維束（6.5 g / 45cm）を 2 つ折りにして糸でくくって束ね、くくり目より試長 20cm のところで繊維束を切り落として繊維長をそろえた。
- (2) この繊維束を 8 分割して、それぞれ外径 12mm のアルミ製パイプに巻き付け、繊維束がずれないようにしっかりと両端を輪ゴムで固定した。
- (3) 巻き終わったロッドを 85℃ に調節した温水に 15 分間入れて繊維を湿潤させた。
- (4) つぎに、ロッドを温水中から引き上げ、115℃ に調整

した熱風対流式乾燥機（タバイエスベック（株）製、PV-221）に15分間入れて乾燥させた。

(5) ついで、前記熱風対流式乾燥機からロッドを取り出して約15分間室温で冷やした後、繊維束をロッドから外した。

(6) 繊維束をプレーンシャンプーとして40℃の温湯中20回振り洗いを行ない、取り出してタオルで表面付着水を拭き取り、軽く振って脱水した。これをスパイラル状態で吊り下げ、無荷重でくくり目からカール先端迄の距離（ C_p cm）、および引っ張ってカールを伸ばした状態（ L_p cm）をそれぞれ測定した。ついでこれを50℃の熱風対流式乾燥機に入れて乾燥させた。

(7) 乾燥した繊維束は、シャンプー剤（（株）資生堂製、スーパーマイルドシャンプー フローラルフルーティー）0.2%に調整した40℃の温水中で20回のコーミング操作を行ないながらシャンプーした。40℃の温湯流水下で軽く揉み洗い濯ぎを行なって、前記(6)と同様の脱水操作を済ませた後、未乾燥のままスパイラル状態で吊り下げ、無荷重でくくり目からカール先端迄の距離（ C_s cm）、および引っ張ってカールを伸ばした状態（ L_s cm）をそれぞれ測定した。その後、再度50℃の熱風対流式乾燥機に入れて乾燥させた。

(8) カールの耐シャンプー（繰り返しシャンプー回数によるカール形成率）は、前記(7)の操作を繰り返して評価した。

(9) 評価のためのカール特性値は、下記式(2)(3)(4)に従って算出した。

（プレーンシャンプー直後のカール形成率（ P_s ））

$$P_s = (20 - C_p) \times 100 / L_p \quad (\%) \quad (2)$$

(シャンプー直後のカール形成率(S_c))

$$S_c = (20 - C_s) \times 100 / L_s \quad (\%) \quad (3)$$

(シャンプー直後のカール保持率(S_s))

$$S_s = (L_s - C_s) \times 100 / (L_s - C_p) \quad (\%) \quad (4)$$

表 1、表 2 には代表値として、プレーンシャンプー後のカール形成率、シャンプー 5 回直後のカール形成率、シャンプー 5 回直後のカール保持率を記載した。

(臭気発生の確認)

再生コラーゲン繊維へのドライヤーなどの加熱処理を想定して、100℃の熱風対流式乾燥機に繊維を入れて10分間熱処理を行ない、この臭いを嗅いで含硫黄化合物独特の臭気発生の有無を判断した。

(気相中に含まれるガス成分分析)

100℃で熱処理を行なった繊維試料0.2gを20mlのバイアル瓶に入れ、再度、60℃で10分間加熱後、気相部を島津製ガスクロマトグラフ質量分析計QP-5050でカラム温度を40℃から200℃まで10℃/分の昇温速度で200℃から280℃までは20℃/分の昇温速度で昇温しながら検出されるイオン量の測定を行なった。

表 1

実施例 番号	繊 度 (d)	酸化アルミニ ウム含有量 (%)	プレーンシャン プー後のカー ル形成率(%)	シャンプー5回 直後のカール 形成率(%)	シャンプー5回 直後のカール 保持率(%)
1	67	12.5	28.2	20.5	70.0
2	78	11.5	23.1	15.9	65.0
3	61	10.5	28.2	19.5	66.0
4	75	9.5	22.6	15.4	64.1
5	65	11.2	28.3	19.7	67.1

表 2

実施例 番号	繊維 度 (dtex)	酸化アルミニ ウム含有量 (%)	プレーンジャン プ後のカー ル形成率(%)	ジャンプー5回 直後のカー ル形成率(%)	ジャンプー5回 直後のカー ル保持率(%)	ヘアイロン 耐熱温度 (°C)	臭気発生 の有無
6	66	8.2	28.2	19.5	66.0	140	有
7	67	8.5	28.2	19.5	66.0	140	無
8	71	11.2	28.3	19.7	67.1	160	無
9	83	11.5	23.1	15.9	65.0	—	無
10	61	4.7	23.1	15.4	62.5	130	無
11	72	11.7	25.6	15.4	55.6	150	無
12	58	4.3	21.5	12.8	54.1	130	無
13	68	8.5	28.4	19.6	65.5	140	無
14	66	8.4	28.3	19.5	65.7	140	無
比較例1	70	13.0	23.1	5.1	12.2	160	無
比較例2	54	0	12.5	7.5	50.0	120	無

繊維度：1 dtex (デシテックス) = 0.9d (デニール)

表 1、表 2 の結果より、再生コラーゲン繊維を単官能エポキシ化合物および金属アルミニウム塩で処理した場合には淡色かつ湿潤時の触感にすぐれ、さらには水分の存在下で再生コラーゲン繊維の温度を 20～100℃となる

ように保持した後に60℃～220℃の温度で乾燥することにより任意の形状を強固に付与できる繊維が得られることがわかる。また、単官能エポキシ化合物処理前にコラーゲンを酸化剤で処理を行なうことにより、加熱時にも含硫黄化合物独特の臭気を発生しない繊維を得ることができた。

ガス成分分析の結果を図1および図2に示す。

図1は実施例6で得られた繊維から発生するガスの分析結果であるが、この測定では、4つのピークが検出された。この4つのピークについて質量分析による解析を行った結果、ピーク1はメチルメルカプタン、ピーク2は硫化ジメチル、ピーク3はジメチルジサルファイド、ピーク4は3-(メチルチオ)-プロピオンアルデヒドであった。

図2では、実施例7で得られた繊維から発生するガスの分析結果であるが、この測定では、何もピークが検出されなかった。

以上の結果より、コラーゲンを酸化剤で処理した後、単官能エポキシ化合物とコラーゲンを反応させる方法により得られた再生コラーゲン繊維は、含硫黄化合物独特の臭気の発生を抑止できることが判る。

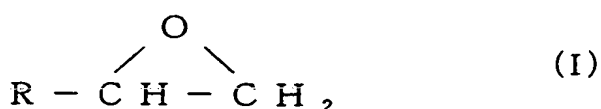
産業上の利用可能性

本発明の再生コラーゲン繊維は、淡色で湿潤時の触感が良好である。さらに、コラーゲン中のメチオニシ残基を酸化剤で処理した後に単官能エポキシ化合物と反応させることにより、熱処理時に発生する含硫黄化合物独特の臭気の発生を抑制することができる。

しかも容易に所望の形状を付与でき、さらにはその形状を強固にセットし保持でき、カツラやヘアピースあるいはドールヘアなどの頭飾製品へのカールセット付与、または織布や不織布からなる繊維製品の形状付与（セット）などに好適に使用し得る優れたものである。

請求の範囲

1. コラーゲンを単官能エポキシ化合物およびアルミニウム塩で処理してなる再生コラーゲン繊維。
2. 前記単官能エポキシ化合物が下記一般式(I)で表わされる化合物である請求の範囲第1項記載の再生コラーゲン繊維。



(式中 R は、 R_1- 、 $\text{R}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ または $\text{R}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-$ で表される置換基を示し、前記置換基中の R_1 は炭素数2以上の炭化水素基または CH_2Cl であり、 R_2 は炭素数4以上の炭化水素基を示す。)

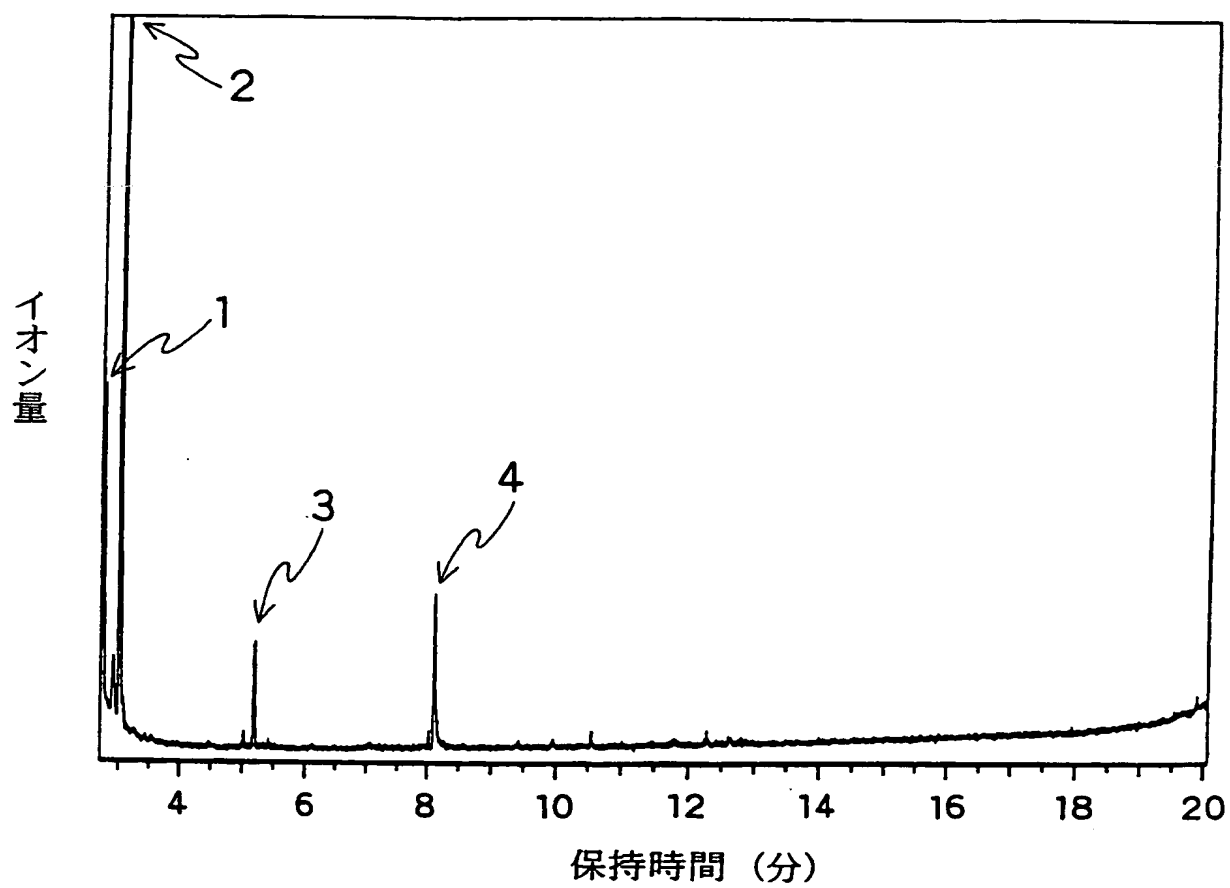
3. 前記一般式(I)中の R_1 は炭素数2～6の炭化水素基または $-\text{CH}_2\text{Cl}$ であり、 R_2 は炭素数4～6の炭化水素基である請求の範囲第2項記載の再生コラーゲン繊維。
4. 前記コラーゲン中のメチオニン残基がスルホキシド化メチオニン残基またはスルホン化メチオニン残基である請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の再生コラーゲン繊維。
5. コラーゲンを単官能エポキシ化合物で処理した後、酸化アルミニウムに換算して2～40重量%のアルミニウム塩を含有させるように処理することを特徴とする請求の範囲第1項記載の再生コラーゲン繊維の製造方法。
6. コラーゲンを酸化剤で処理した後に、単官能エポキシ化合物およびアルミニウム塩で処理することを特徴とする請求の範囲第5項記載の再生コラーゲン繊維の

製造方法。

7. 前記酸化剤が過酸化水素である請求の範囲第6項記載の再生コラーゲン繊維の製造方法。
8. 請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の再生コラーゲン繊維を20℃～100℃の温水処理および60℃～220℃の乾熱処理にて熱セットすることを特徴とする再生コラーゲン繊維のセット方法。

1 / 2

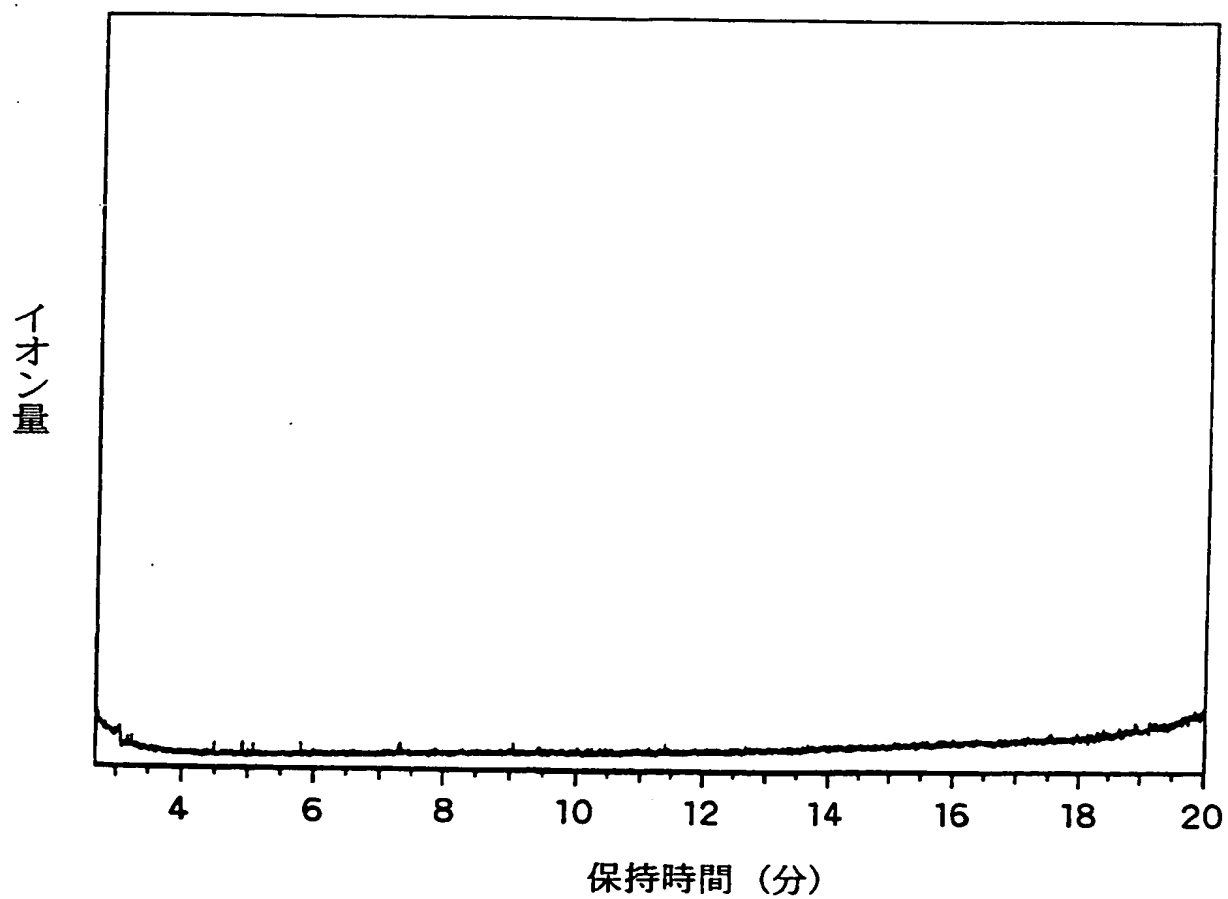
FIG. 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 2

FIG. 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6682PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04126	国際出願日 (日.月.年) 23.06.00	優先日 (日.月.年) 25.06.99
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06M13/11, D06M11/45, A41G3/00, A61L27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06M11/00-11/84, D06M13/00-13/535, A41G3/00, A61L27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 4-333660, A (鐘淵化学工業株式会社), 20. 1 1月. 1992 (20. 11. 92), (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 4, 7
Y A	JP, 47-24199, B1 (工業技術院長), 4. 7月. 19 72 (04. 07. 72), (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 4, 7
A	JP, 4-352804, A (鐘淵化学工業株式会社), 7. 12 月. 1992 (07. 12. 92), (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 09. 00

国際調査報告の発送日

19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渋野 留香



4S 9727

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-171510, A (鐘淵化学工業株式会社), 9. 7 月. 1993 (09. 07. 93) & E P, 548946, A	1-8
A	J P, 4-50370, A (鐘淵化学工業株式会社), 19. 2 月. 1992 (19. 02. 92), (ファミリーなし)	1-8

THIS PAGE BLANK (USPTO)